






POLYOXYMETHYLENE MIXTURE

W 1942-03

Patent number: JP59145243
Publication date: 1984-08-20
Inventor: ETSUKARUTO RESUKE; ERUNSUTO UORUTERUSU
Applicant: HOECHST AG
Classification:
- international: C08L59/02; C08L75/04; C08L59/00; C08L75/00; (IPC1-7): C08L59/00; C08L75/04
- european: C08L59/02; C08L75/04
Application number: JP19840017234 19840203
Priority number(s): DE19833303761 19830204

Also published as:

 EP0115847 (A2)
 US4978725 (A1)
 EP0115847 (A3)
 DE3303761 (A1)
 EP0115847 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP59145243

Abstract of corresponding document: **US4978725**

The invention relates to mixtures composed essentially of polyoxymethylene and of 5 to 60% by weight of a polyurethane, the polyurethane being built up exclusively from aliphatic components and having an elongation at break of 800-1,500% and a Shore hardness A not exceeding 81. The shaped articles produced from the mixture according to the invention are distinguished, above all, by an improved notched impact strength and by matt surfaces.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—145243

⑤ Int. Cl.³
 C 08 L 59/00
 75/04
 //(C 08 L 59/00
 75/04)
 (C 08 L 75/04
 59/00)

識別記号
 庁内整理番号
 2102—4 J
 7019—4 J
 7019—4 J
 2102—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)8月20日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ ポリオキシメチレン混合物

⑮ 特 願 昭59—17234

⑯ 出 願 昭59(1984)2月3日

優先権主張 ⑰ 1983年2月4日 ⑱ 西ドイツ
 (DE) ⑲ P3303761.2

⑳ 発 明 者 エツカルト・レスケ
 ドイツ連邦共和国ホーフハイム
 ・アム・タウヌス・アム・フオル
 ストハウス25アー

㉑ 発 明 者 エルシスト・ウオルテルス
 ドイツ連邦共和国ケーニツヒシ
 ユタイン/タウヌス・アム・エ
 ルトバールシュタイン48

㉒ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ
 ヤフト
 ドイツ連邦共和国フランクフル
 ト・アム・マイン (番地無し)

㉓ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオキシメチレン混合物

2. 特許請求の範囲

1). 実質的にポリオキシメチレンと5～60重量
 部(混合物全体に対して)のポリウレタン
 とより成るポリオキシメチレン混合物におい
 て、ポリウレタンが専ら脂肪族成分より構
 成されており、800～1500%の破断時
 伸び率および最高81のショア硬度Aを有
 することを特徴とする、上記混合物。

2). ポリウレタンが80～60のショア硬度A
 を有する特許請求の範囲第1項記載の混合物。

3). ポリウレタンの量が10～40重量%であ
 る特許請求の範囲第1項または第2項記載の
 混合物。

4). ポリウレタンが熱可塑性である特許請求の
 範囲第1～3項のいずれか1つに記載の混合
 物。

5). ポリウレタンがポリエステル-ポリウレタ

ンである特許請求の範囲第1～4項のいずれ
 か1つに記載の混合物。

6). ポリウレタンが主鎖にメチル置換基を有し
 ている特許請求の範囲第1～5項のいずれか
 1つに記載の混合物。

7). ポリウレタンが実質的にヘキサメチレンジ
 イソシアネート、アジピン酸、エチレングリ
 コール、ブタンジオール-1,3、ネオペンチ
 ルグリコールおよびヘキサジオール-1,6
 より構成されている特許請求の範囲第1～6
 項のいずれか1つに記載の混合物。

3. 発明の詳細な説明

久しい以前から、オキシメチレン単位を本質
 的成分として含有するポリオキシメチレン^は多
 方面で材料として用いられている。このポリオ
 キシメチレンは特に、高い強度および硬度並び
 に化学品に対する良好な安定性に特徴があり、
 それ故に多くの場合に金属の代りに用いること
 ができる。確かにポリオキシメチレンは比較的
 低い靱性、特に比較的^に低い切り欠き衝撃強度

を示す。このことで、その性質が若干の目的について制限されている。

架橋したまたは架橋していないエラストマーを適当な方法で導入することによつて、硬く且つ比較的脆弱な熱プラスチックの靱性を改善することは公知である。ドイツ特許公報第 1,193,240 号並びにドイツ特許出願公開公報第 2,051,028 号にはポリオキシメチレンを変性する為のエラストマーとしてポリウレタンが提案されている。

前記ドイツ特許公報第 1,193,240 号ではこの目的の為に、好ましくは芳香族ジイソシアネートを用いて製造されそして——記述されている限りでは——約 5.00 名の破断時伸び率を有しているポリウレタンを用いる（これについては特に実施例を参照されたい）。上記ドイツ特許出願公開公報第 2,051,028 号には——ドイツ特許公報第 1,193,240 号におけるのと同様に——適当なウレタンを製造する為の成分として脂肪族ジイソシアネートが開示されて

いる。しかしながらこの場合にも、殊に 300 ~ 800 名の破断時伸び率を有する芳香族ポリウレタンが特に好ましい。このドイツ特許出願公開公報に従う混合物は殊に 60 ~ 40 重量名のオキシメチレン-ポリマーおよびこれに相応する殊に 40 ~ 60 重量名のポリウレタンを含有している。何故ならば、両成分を更に多量にまたは更に少量しか用いない場合にはこのドイツ特許出願公開公報の教える所によれば得られる混合物の性質が主要成分の物理的-および化学的性質に非常に近似するそうなのである（このドイツ特許出願公開公報の第 6 頁、最後の段落、参照）。

更にドイツ特許出願公告公報第 2,209,985 号からポリオキシメチレン、ガラス繊維および 0.5 ~ 1.0 重量名（混合物全体に対して）の高分子ポリウレタンより成る混合物も公知である。実施例によると芳香族系と同様に脂肪族系のジイソシアネートを基礎とするポリウレタンを用いることができ、その場合このポリウレタ

ンのショア硬度 A は 85 およびそれ以上である。

本発明の課題は、従来技術の欠点を持たず且つ良好な衝撃強度特性および無光沢の表面を有する特別な成形体を可能とする相応する混合物を提供することであつた。

本発明者は、この課題が、ポリオキシメチレンの変性剤として純粋の脂肪族成分より成り且つ最高 81 のショア硬度 A および 800 ~ 1,500 名の破断時伸び率を有するポリウレタンを用いることによつて驚ろくべきことに解決されることを見出した。

それ故に本発明は、実質的にポリオキシメチレンと 5 ~ 60 重量名、殊に 10 ~ 40 重量名、特に 10 ~ 30 重量名（混合物全体に対して）のポリウレタンとより成るポリオキシメチレン混合物において、ポリウレタンが専ら脂肪族成分より構成されており、800 ~ 1,500 名、殊に 1000 ~ 1500 名の破断時伸び率および最高 81、殊に 80 ~ 60 のショア硬度 A を有することを特徴とする、上記混合物に関す

る。

更に本発明は、かかる混合物から製造される成形体にも関する。

本発明では基礎重合体として、例えばドイツ特許出願公開公報第 2,947,490 号に記載されている如き公知のポリオキシメチレンを用いる。この場合、一般に少なくとも 80 名、殊に少なくとも 90 名のオキシメチレン単位 ($-\text{CH}_2\text{O}-$) を含有する架橋していない線状重合体が重要である。こゝでポリオキシメチレンという概念にはホルムアルデヒドまたは、トリオキサンまたはテトラキサンの如きその環状オリゴマーの単一重合体並びに相応する共重合体が含まれる。

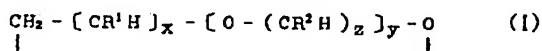
ホルムアルデヒドまたはトリオキサンの単一重合体はこゝでは、水酸基が分解に対して公知の方法で化学的に例えばエステル化またはエーテル化によつて安定化されている重合体である。

共重合体は、ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマー、特にトリオキサン、および環状エーテル、環状アセタールおよび/または線

状ポリアセタールより成る重合体である。

共重合性単量体としては、a) 3, 4 または 5, 殊に 3 の環構成員数の環状エーテル、b) トリオキサンと異なる、環構成員数 5 ~ 11、殊に 5, 6, 7 または 8 の環状アセタールおよび c) 線状ポリアセタールが適し、それぞれ 0.1 ~ 20、殊に 0.5 ~ 10 重量% の量で用いる。99 ~ 95 重量% のトリオキサンと 1 ~ 5 重量% の前記共重合性成分とより成る共重合体が最も適している。

トリオキサンに対する共重合性単量体としては特に式 (I)



〔式中、(A) R^1 および R^2 は互に等しくとも異なつていてもよくそしてそれぞれ水素原子、炭素原子数 1 ~ 6、殊に 1, 2, 3 または 4 の脂肪族アルキル基またはフェニル基を意味しそして (a)、 x は 1, 2 または 3 に等しくそして y は 0 に等しいかまたは (b)、 x は 0 に等し

(1, 3 - ジオキサン)、ブタンジオールホルマール (1, 3 - ジオキセパン) およびジグリコールホルマール (1, 2, 6 - トリオキソカン) 並びに 4 - クロロメチル - 1, 3 - ジオキソランおよびヘキサジオールホルマール (1, 3 - ジオキソカン) が殊に適している。ブタンジオールホルマール (1, 3 - ジオキサシクロヘブテン - (5)) の如き不飽和ホルマールも適している。

線状ポリアセタールとしては、上に規定した環状アセタールの単一、または共重合体並びに脂肪族 - または脂環族 α, β - ジオールと脂肪族アルデヒド、殊にホルムアルデヒドとの線状縮合体が使用できる。特に炭素原子数 2 ~ 8、殊に 2, 3 または 4 の脂肪族 α, ω - ジオールの環状ホルマールの単一重合体、例えばポリ - (1, 3 - ジオキソラン)、ポリ (1, 3 - ジオキサン) およびポリ (1, 3 - ジオキセパン) を用いるのが好ましい。

トリオキサンに対する追加的共重合性単量体としては場合によつては、分子中に多くの重合

く、 y は 1, 2 または 3 に等しくそして x は 2 に等しいかまたは (c)、 x は 0 に等しく、 y は 1 に等しくそして z は 3, 4, 5 または 6 であり、

または (B) R^1 は炭素原子数 2 ~ 6、殊に 2, 3 または 4 のアルコキシメチル基またはフェノキシメチル基を意味し、その際 x は 1 に等しくそして y は 0 に等しい。〕

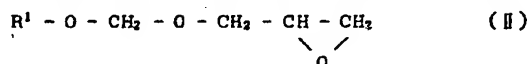
で表わされる化合物がある。

環状エーテルとしては殊にエポキシド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、ステロールオキサイドおよびエピクロルヒドリン並びにフェニルグリシジルエーテルが適する。

環状アセタールとしては、炭素鎖が炭素原子 2 個の間隔で酸素原子によつて中断されていてもよい炭素原子数 2 ~ 8、殊に 2, 3 または 4 の脂肪族 - または脂環族 α, ω - ジオールの環状ホルマール、例えばグリコールホルマール (1, 3 - ジオキソラン)、プロパンジオールホルマール

性基を有している化合物、例えばアルキルグリシジルホルマール、ポリグリコールジグリシジルエーテル、アルカンジオールジグリシジルエーテルまたはビス - (アルカントリオール) - トリホルマールを、然も単量体全体に対して 0.05 ~ 5、殊に 0.1 ~ 2 重量% の量で用いる。

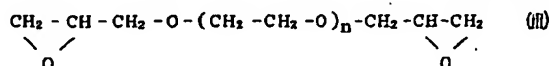
アルキルグリシジルホルマールとは式 (II)



〔式中、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10、殊に 1 ~ 5 の脂肪族アルキル基を意味する。〕

で表わされる化合物である。線状の飽和脂肪族アルキル基を有する上記式のアルキルグリシジルホルマール、例えばメチルグリシジルホルマール、エチルグリシジルホルマール、プロピルグリシジルホルマールおよびブチルグリシジルホルマールが特に適している。

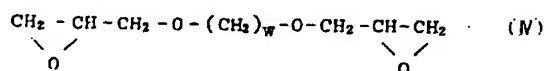
ポリグリコールジグリシジルエーテルは式 (III)



〔式中 n は 2 ~ 5 の整数を意味する。〕

で表わされる化合物を意味する。特に、 n が 2 または 3 である上記式のポリグリコールジグリシジルエーテル、例えばジエチレングリコールジグリシジルエーテルおよびトリエチレングリコールジグリシジルエーテルが適している。

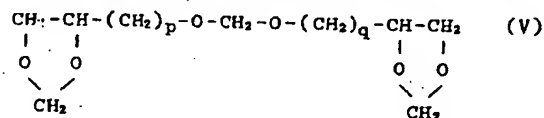
アルカンジオールジグリシジルエーテルは式 (N)



〔式中 w は 2 ~ 6, 殊に 2, 3 または 4 を意味する。〕

で表わされる化合物である。ブタンジオールジグリシジルエーテルが特に適している。

ビス(アルカントリオール)-トリホルマールとは、1つの鎖状ホルマール基と2つの環状ホルマール基とを有する化合物、特に式 (V)



元トリオキサン共重合体は、単量体をカチオン系触媒の存在下に 0 ~ 100℃、殊に 50 ~ 90℃ の温度のもとで重合することによつて公知の様に製造される(例えば米国特許公報第 3,027,352 号参照)。この場合触媒として例えばルイス酸、例えば三弗化硼素、五弗化アンチモンおよび、ルイス酸の錯塩化合物、殊にエーテル類、例えば三弗化硼素ジエチルエーテルおよび三弗化硼素-ジ-第3ブチルエーテルを用いる。更に過塩素酸の如きプロトン酸並びに塩の様な化合物、例えばトリフエニルメチルヘキサフルオール-ホスフエート、トリエチルオキシニウム-テトラフルオロボラートまたはアセチル-ペルクロラートが適している。重合は塊状、懸濁または溶液重合で行なう。しかしながら共重合体は、ホルムアルデヒドの単一重合体および前記の共重合性単量体および/またはホルムアルデヒドと上記共重合性単量体との共重合体より成る混合物を上記の触媒の存在下で適切に熱処理することによつて公知の

〔式中 p および q はそれぞれ 3 ~ 9、殊に 3 または 4 の整数を意味する。〕

で表わされる化合物である。殊に、 p および q が同じ数を意味する対称的なビス-(アルカントリオール)-トリホルマール、例えばビス(1,2,5-ペンタントリオール)-トリホルマールおよび殊にビス-(1,2,6-ヘキサントリオール)-トリホルマールが適している。

ポリオキシメチレンの還元比粘度値(RSV-値)は一般に 0.3 ~ 2.0 dl/g 殊に 0.5 ~ 1.5 dl/g (2重量のジフエニルアミンで安定化し、ブチロラクトンに溶解した 0.5 g/100 ml の濃度の溶液について 140℃ のもとで測定)でそして溶融指数値 MFI 190/2 は多くの場合 0.02 ~ 1.0 g/分である。ポリオキシメチレンの結晶子融点は 140 ~ 180℃、殊に 150 ~ 170℃ の範囲であり、密度は 1.38 ~ 1.45 g/ml、殊に 1.40 ~ 1.43 g/ml (DIN 53479 に従つて測定)である。

本発明に従つて用いる、殊に二元-または三

様に製造できる。

不安定な成分を除く為に、共重合体を、第一アルコール基とするまでの制御された熱的または加水分解的な部分的分解に委ねるのが有利である(米国特許公報第 3,103,499 号および同第 3,219,623 号参照)。

ホルムアルデヒドまたはトリオキサンの本発明に従つて用いられる単一重合体は同様に単量体を接触重合することによつて公知のように製造し(米国特許公報第 2,768,994 号および第 2,989,505 号参照)そしてエステル化またはエーテル化によつて鎖末端の分解に対して安定化させる。

好ましくは熱可塑性を有している本発明に従つてポリオキシメチレンに混入するポリウレタンは、アルカリ性ポリイソシアネート、特に脂肪族ジイソシアネートおよび脂肪族ポリヒドロキシ化合物、例えばポリエステル、ポリエーテル、ポリエステルアミドまたはポリアセタール等またはこれらの混合物を場合によつては連鎖

促進剤の存在下に重合加することによつて公知の様に製造される。

適する脂肪族ポリイソシアネートとしては特に一般式 (V)



[式中 R は炭素原子数 1 ~ 20、殊に 2 ~ 12

の直鎖状または分枝状の飽和脂肪族基または

炭素原子数 4 ~ 20、殊に 6 ~ 15 の二

価の無置換または置換飽和脂環族基である]

で表わされる脂肪族ジイソシアネートがある。

R が上記式 (V) 中において、二価の開鎖脂肪族 - および - 脂環族基の組合せであつてもよく、例えば式 (VI)



[式中 R' は炭素原子数 1 ~ 8、殊に 1 ~ 3

の直鎖状または分枝状の飽和脂肪族基を意味する。]

を意味する。この場合、両方の環が好ましくは無置換のシクロヘキサンであり、他方 R' は好

適、例えば二量体または三量体の状態でも使用できる。ポリイソシアネートの代りに、前記のイソシアネートから例えばフェノールまたはカプロラクタムの付加によつて得られる公知の様子を公知の様に使用してブロック化したポリイソシアネートも含有していてもよい。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物としてはポリエーテル、例えばポリエチレングリコールエーテル、ポリプロピレングリコールエーテルおよびポリブチレングリコールエーテル、ポリ-1,4-ブタンジオールエーテルまたはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとより成る混合ポリエーテルが適している。更にこの目的の為にポリエステルアミド、ポリアセタールおよび殊に脂肪族ポリエステルも用いることができ、この場合にはこれら化合物のいずれも遊離 OH 末端基を有している。

好ましく用いられる脂肪族ポリエステルとしては実質的に、分子量 500 ~ 10,000、殊に 500 ~ 5,000 の無架橋のポリエステルが

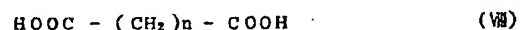
ましくはメチレン-、エチレン-、メチルメチレン-またはジメチルメチレン基を意味する。

R が二価の開鎖基である場合には、R は $n = 2 \sim 12$ の $-(\text{CH}_2)_n-$ の無分枝状アルキリデン基であるのが好ましい。この基の例にはエチリデン-、プロピリデン-、ペンタメチレン-およびヘキサメチレン基並びに 2-メチルペンタメチレン-、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレン-または 2,4,4-トリメチルヘキサメチレン基がある。特に有利であるこの種のジイソシアネートにはヘキサメチレン-ジイソシアネート並びに 2,2,4-および 2,4,4-トリメチルヘキサメチレン-ジイソシアネートがある。

前記式 (VI) の R が脂肪族基を意味する場合には、これは無置換-および置換シクロヘキサン基が有利である。この種のジイソシアネートの例には 1,2-または 1,4-ジ- (イソシアネートメチル)-シクロヘキサンまたはイソホロンジイソシアネートがある。

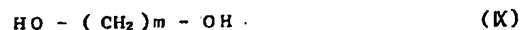
式 (VI) のジイソシアネートはオリゴマーの状

適する。酸成分に関しては、無分枝状-および/または分枝状脂肪族ジカルボン酸、例えば一般式



(n は 0 ~ 20、殊に 4 ~ 10) で表わされるジカルボン酸、特にアジピン酸およびセバシン酸から誘導される。シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸並びに、上記脂肪族ジカルボン酸との混合物もこの目的の為に用いることができる。

このポリエステルのためのアルコール成分としては無分枝状-または分枝状脂肪族第一ジオール、例えば一般式 (K)



(式中 m は 2 ~ 12、殊に 2 ~ 6 を意味する) で表わされるジオールが適する。ここでは特にエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールおよび 2,2-ジメチルプロパンジオール-1,3 並びにジエチレングリコールを挙げる。ビス-ヒドロキシメチル-シ

クロヘキサンに如き脂環族ジオールまたは、脂肪族ジオールとの混合物も目的に適している。

ポリエステルはそれぞれジカルボン酸とジオールとから、しかしまた前述の如く複数種のジカルボン酸および／または複数種のジオールの混合物からも製造できる。

ポリウレタンを製造する際の連鎖促進剤としては低分子ポリオール、特にジオール並びにポリアミン、特にジアミンまたは水が殊に適する。

本発明に従つて用いるポリウレタンは熱可塑性であるのが好ましく且つそれ故に好ましくは実質的に架橋しておらず、即ち云うに値する程の分解現象もなしに繰り返えし溶解し得る。このものの還元比粘度（ジメチルホルムアミド溶液状態で30℃のもとで測定）は一般に0.5～3 dl/g、殊に1～2 dl/gである。破断時伸び率の値は800～1,500%、殊に1,000～1,500%であるのが有利であり、他方ショア硬度Aは最高81、殊に80～60でありそ

殊に7,8または9の一塩基性の4-ヒドロキシフェニルアルカン酸と炭素原子数2～6のジオールとのジエステルが好ましい。光安定剤としては例えばα-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体およびベンゾトリアゾール誘導体が適している。これら安定剤は全部で0.1～5、殊に0.5～3重量%（成形用組成物全体に対して）の量で大抵は使用する。

例えばガラス繊維、ガラス粉末、グラファイト、カーボンブラック、金属粉末、金属酸化物、珪酸塩、炭酸塩およびモリブテン(IV)-スルファイトの如き通例の填料も、本発明に従う混合物は含有していてもよい。填料の量はこの場合には70重量%まで、殊に5～40重量%（混合物全体に対して）である。しかしながら本発明の混合物は填料を含有していないのが好ましい。

本発明の混合物の製造は、混合物成分を溶解するが分解はしない高温、即ち一般に160～250℃、殊に180～240℃のもとで溶

してガラス転移温度は大抵は-10℃より高くなく、殊に-20℃より高くない。

本発明に従う混合物中のこのポリウレタンの量は、混合全体の5～60重量%、殊に10～40重量%、特に10～30重量%である。

本発明に従う混合物は場合によつては更に公知の添加物、例えば安定剤、核化剤、帯電防止剤、耐光剤、防炎剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、顔料、染料、光学的増白剤、離型助剤等を含有していてもよい。

熱の影響に対する安定剤としては特にポリアミド、多塩基性カルボン酸のアミド、アミジン、例えばジシアンジアミド、ヒドラジン、尿素、ポリ-(N-ビニラク²ラム)および炭素原子数2～20の、殊に水酸基含有の一～三塩基性脂肪族カルボン酸、例えばカルシウム-ステアレート、カルシウム-リチノレート、カルシウム-ラクトエート、およびカルシウム-シトレートが適している。酸化安定剤としてはビスフェノール化合物、好ましくは炭素原子数7～13、

各成分を、良好に混合する装置、例えばブラベンダー（Brabender）式混合機、押出機、殊に二本スクリュ-式押出機または混合用ロールにて混合することにより簡単に行なえる。勿論、各成分は最初に室温のもとで機械的に混合しそして完全に均一化する為に次に続いて溶解する。この場合、溶解せずに単に機械的に混合したのでは、各成分が所望の程に均一に分散している混合物が得られないことが判つている。

本発明の混合物は、機械的に、例えば細かく切つたりまたは粉碎することによつて顆粒、チップ、ブロックまたは粉末に細かくできる。このものは熱可塑性でありそしてそれ故に熱可塑性成形用組成物にとつて典型的であるあらゆる加工方法で入手し得る。それ故にこのものは射出成形、押出成形、溶融紡糸または深絞りによつて任意の成形体に加工できそして半製品および完成品、例えばテープ状物、棒状物、シート状物、フィルム状物、パイプ状物およびチューブ状物の如き成形体並びに例えばケーシング、

歯車、ベアリング成分および制御要素の如き機械部品並びにスポイラ等の如き自動車付属品を製造する為の工業用材料として適している。

然るべきことに純粋のポリオキシメチレンの靱性に比較して本発明に従う混合物のそれは、例えばドイツ特許出願公開公報第2,051,028号の教示するところに相応するよりも非常に低いポリウレタン含有量のもとで既に著しく増大している。即ちこの刊行物によると40~60重量%のポリウレタン含有量が必要とされるのに対して、本発明の混合物は既に5重量%以上、特に10~30重量%のポリウレタン含有量のもとで著しく高められた靱性、殊に高められた切り欠き衝撃強度を示す。これに対して、85以上のショア硬度および800%より少ない破断時伸び率を有するポリウレタンは、比較的低いポリウレタン含有量の際にポリオキシメチレン含有混合物の切り欠き衝撃強度を全くまたは非常に僅かしか高めない。本発明に従う混合物から製造される成形体は改善された切り欠き

衝撃強度の他、面光沢が少ないことにも特徴がある。比較的高いポリウレタン含有量の場合には塗装性も全く良い。

以下の実施例にて本発明を更に詳細に説明する。実施例中で用いているパラメーターは次の様に測定された：

RSV - 値：

a) ポリオキシメチレン：2重量%のジフェニルアミンで安定化しそしてブチロラクトンに0.5g/100mlの濃度で溶解した溶液にて140℃のもとで測定する。

b) ポリウレタン：ジメチルホルムアミドに0.5g/100mlの濃度で溶解した溶液にて30℃のもとで測定する。

50%破断時エネルギー：2mmの厚さの板片についてDIN 53443に従って測定する。

ショア硬度A：DIN 53505による。

切り欠き衝撃強度：DIN 53453に記載されている規格の小棒状物について測定する。

実施例

種々の重量のポリオキシメチレンおよびポリウレタン——両者は約3mmの粒度を有する粉末でも顆粒でも隨意である——を、ベルナー・アンド・プフライデレル(Werner & Pfleiderer)社のZDSK - タイプの二本スクリー式押出機にて190~230℃の温度のもとで熔融しそして均一化する。出て来る熔融紐状物を冷却し、顆粒化しそして乾燥する。この生成物を通例の方法で射出成形によつて成形体に加工し、これについて後記の表から得られる値を測定した。

ポリウレタンとしてまたはポリオキシメチレンとして以下の材料を用いた：

ポリウレタンA：芳香族系ポリエステル-ポリウレタン、400~450%の破断時伸び率、85のショア硬度A、1.20g/cm³の密度。

ポリウレタンB：芳香族系ポリエステル-ポリウレタン、550~500%の破断時伸び率、80のショア硬度A、1.19g/cm³の密度。

ポリウレタンC：主要構成成分としてヘキサメチレンジイソシアネート、アジピン酸、エチレングリコール、ブタンジオール-1,4、ネオペンチルグリコールおよびヘキサジオール-1,6を含有する脂肪族系ポリエステル-ポリウレタン、1070%の破断時伸び率、72のショア硬度A、1.5dl/gのRSV-値、1.14g/cm³の密度。

ポリウレタンD：芳香族系ポリエーテル-ポリウレタン、450%の破断時伸び率、80のショア硬度A、1.13g/cm³の密度。

ポリウレタンE：芳香族系ポリエーテル-ポリウレタン、350%の破断時伸び率、≥90のショア硬度A、55のショア硬度D、1.15g/cm³の密度。

ポリウレタンF：芳香族系ポリエステル-ポリウレタン、600%の破断時伸び率、80のショア硬度A、1.18g/cm³の

密度。

ポリオキシメチレン：トリオキサンと約2重量
 多のエチレンオキサイドとの共重合体、
 約0.9g/分の溶融指数MFI 190/2、
 1.41g/cm³の密度、
 安定剤：0.1重量多のジシアンジアミ
 ドおよび0.4重量多のフェノール系酸
 化防止剤。

表

ポリウレタン種類 含有量(重量多)	切り欠き衝撃強度 (kJm ⁻²)	50%破壊時エネルギー (ジュール)	表面特性**
/ 0	6.0	1.2	光沢あり
A * 10	5.7		"
A * 20	7.5		"
B * 15	8.9		"
B * 25	9.4		"
D * 20	6.0		"
E * 20	3.8		"
F * 20	8.0		"
F * 30	10.1		"
F * 40	14.2		"
F * 50	19.6		"
C 5	6.0	4.5	僅かに 光沢あり
C 10	9.2	13.0	光沢なし
C 15	12.0	20.0	"
C 20	17.0	24.0	"
C 30	23.0	35.0	"
C 40	33.0	> 36	"
C 50	破壊せず	> 36	"

* 比較用

** 視覚的に判断する

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.